

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-257238

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl. H01B 1/06
C08F 2/00
C08F 30/02
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-057052 (71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 04.03.2002 (72)Inventor : ABE MASAO

(54) PROTON CONDUCTION MEMBRANE OR FILM AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conduction membrane or film that has durability and mechanical strength and its manufacturing method, and a fuel cell using the same as a proton exchange membrane.

SOLUTION: This is a proton conduction membrane that carries a polymer having a phosphonic acid group at side chain in the pores of the porous membrane. Specifically, a monomer having a phosphonate group is polymerized in the pores of the porous membrane and a polymer having a phosphonate group at side chain is formed and then the above phosphonate group of this polymer is hydrolyzed, thereby, the polymer having the free phosphonic acid group is carried in the pores of the above porous membrane and thus a proton conduction membrane is provided. Further, a fuel cell using the above proton conduction membrane or film as a proton exchange membrane is provided.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A proton conductive film making it come to support polymer which has a phosphonic acid group in a side chain in a hole of a porous membrane.

[Claim 2]The proton conductive film according to claim 1 which is what a porous membrane becomes from ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin or a fluoro-resin.

[Claim 3]The proton conductive film according to claim 1 in which polymer has the structure of cross linkage.

[Claim 4]A proton conductivity film which blockades at least a part of opening of the emainder of a hole of the proton conductive film according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]After making polymer which has a phosphonate group in a side chain generate, polymerize a monomer which has a phosphonate group within a hole of a porous membrane, hydrolyze, and the above-mentioned phosphonate group which this polymer has in this way, A proton conductive film making it come to support polymer which has an isolation phosphonic acid group in a hole of the above-mentioned porous membrane.

[Claim 6]The proton conductive film according to claim 4 which is what a porous membrane becomes from ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin or a fluoro-resin.

[Claim 7]The proton conductive film according to claim 5 in which polymer has the structure of cross linkage.

[Claim 8]A proton conductivity film which blockades at least a part of opening of the emainder of a hole of the proton conductive film according to any one of claims 5 to 7.

[Claim 9]After making polymer which has a phosphonic acid group in a side chain generate, impregnate a porous membrane with a monomer which has a phosphonic acid group, make it polymerize within a hole of this porous membrane, hydrolyze, and the above-mentioned phosphonate group which this polymer has in this way, A manufacturing method of a proton conductive film making polymer which has an isolation phosphonic acid group support in a

hole of the above-mentioned porous membrane.

[Claim 10]A manufacturing method of a proton conductive film which makes the above-mentioned polymer have the structure of cross linkage in a method according to claim 9 using a polyfunctional monomer which does not have a phosphonate group with a monomer which has a phosphonate group.

[Claim 11]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 9 or 10 which is what a porous membrane becomes from ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin or a fluoro-resin.

[Claim 12]Impregnate with a porous membrane and a monomer which has a phosphonate group is polymerized within a hole of this porous membrane, After making polymer which has a phosphonate group in a side chain generate, hydrolyze and the above-mentioned phosphonate group which this polymer has in this way, A manufacturing method of a proton conductivity film which makes polymer which has an isolation phosphonic acid group support in a hole of the above-mentioned porous membrane, obtains a proton conductive film, and is characterized by ranking second and blockading at least a part of opening of the emainder of a hole of this proton conductive film.

[Claim 13]A manufacturing method of a proton conductivity film which makes the above-mentioned polymer have the structure of cross linkage in a method according to claim 12 using a polyfunctional monomer which does not have a phosphonate group with a monomer which has a phosphonate group.

[Claim 14]A manufacturing method of the proton conductivity film according to claim 12 or 13 which is what a porous membrane becomes from ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin or a fluoro-resin.

[Claim 15]A fuel cell which uses claims 1-3 or the proton conductive film according to any one of claims 5 to 7 as proton exchange membrane.

[Claim 16]A fuel cell which uses the proton conductivity film according to claim 4 or 8 as proton exchange membrane.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the proton conductive film which has proton conductivity, the proton conductivity films obtained from this, those manufacturing methods, and the fuel cell for which these proton conductive films or a film is further used as proton exchange membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, although the proton conductive film is used for the use of an ion-exchange membrane, a humidity sensor, etc., also in the use as a solid-electrolyte membrane in a polymer electrolyte fuel cell, it attracts attention in recent years. For example, although the use as a solid electrolyte in an electromobile or the fuel cell for dispersed-type power sources is considered, the sulfonic group content fluoro-resin film which makes Nafion (registered trademark) of Du Pont representation, There is a fault that these fluoro-resin system proton conductive films known conventionally have a very high price. In order to attain utilization for a proton conductive film in new uses, such as a fuel cell, it is indispensable to make a price low for proton conductivity moreover highly.

[0003]Then, conventionally, the porous membrane which has a hole is made to contain electrolyte polymer, and the method of obtaining a proton conductive film is proposed variously. In a JP,9-194609,A gazette, for example, a fluoro-resin, polyethylene resin, It impregnates with the solution of the hydrophobic polymer same in the hole of the porous membrane which consists of hydrophobic resin, such as polypropylene resin, After making it dry and making a porous membrane support the above-mentioned polymer, ion exchange groups, such as a sulfonic group, a protonation amino group, and a carboxyl group, are introduced into this polymer, and the method of manufacturing an ion-exchange membrane is proposed in this way. However, according to such a method, it is difficult to distribute an ion

exchange group uniformly in a porous membrane, and proton conductivity is not enough by extension, either.

[0004]Then, the polymer which has a phosphoester group as an ion exchange group these days, Using as proton exchange membrane for polymer electrolyte fuel cells the polymer led to a side chain from the methacrylic acid derivative which has a phosphoester group Namely, the 414th page of the 3 No. with a ["Society of Polymer Science,Japan proceedings"] of of volume [48th] (1999), It is proposed by the 751st page (2000) of the 4 48th volume of "Society of Polymer Science,Japan proceedings" [No. 10 / the 2393rd page (1999) and the 49th volume of "Society of Polymer Science,Japan proceedings"] No., etc.

[0005]According to these literature, the polymer led to a side chain from the methacrylic acid derivative which has a phosphoester group has the large degree of proton dissociation of the above-mentioned phosphoester group, and since strong acidity is shown, it has high proton conductivity.

And though a main chain is hydrocarbon, it has heat resistance, and it has the characteristic of hardly dissolving in water.

Thus, it is concluded that it is because a network powerful between polymer chains is formed of the hydrogen bond which a phosphoester group forms between each that the polymer which it has in a side chain by making a phosphoester group into a substituent is insoluble in water nature.

[0006]However, the above-mentioned polymer itself led to a side chain from the methacrylic acid derivative which has a phosphoester group has a low mechanical strength, and since it is weak, it is difficult [it] to use as proton exchange membrane for fuel cells. In addition for utilization -- the above-mentioned polymer is deficient in the polymer which often gelled at the time of the manufacture, and was obtained to solubility -- there are many problems in respect of manufacture and a moldability.

[0007]Generally, in order to give proton conductivity to a porous membrane, it is required in a film to have a proton source of release or a transportation site, and the sulfonic group which made reference previously is an example of representation of such a proton source of release or a transportation site. However, the polymer which has a sulfonic group is polystyrene sulfonate, polyvinyl sulfonic acid, etc. typically, and these are all water solubility. Therefore, as proton exchange membrane of the fuel cell which carries out steam humidification and uses hydrogen gas and oxygen gas, these polymer is difficult to use as it is. That is, in order to use as proton exchange membrane of a fuel cell, it is required for polymer to perform an certain insoluble in water nature-ized processing.

[0008]In order to make water-soluble polymer insoluble in water, it is necessary to perform a monomer and copolymerization which give insoluble in water nature polymer with the monomer which carries out crosslinking treatment or has a sulfonic group, and to consider it as

a copolymer.

[0009]However, even if it is avoidable to dissolve in water thoroughly by performing crosslinking treatment to water-soluble polymer, it is not avoided that polymer swells when water is contacted. In this way, since insoluble in water-ization by bridge construction of water-soluble polymer brings about the fall of the mechanical strength of polymer in exchange for it, it is difficult to use the polymer which made water-soluble polymer insoluble in water as proton exchange membrane for fuel cells such.

[0010]On the other hand, by copolymerization with the monomer which gives insoluble in water nature polymer, in order to obtain insoluble in water nature polymer, Since the proton conductivity which does not obtain a low kink colander relatively, then is originally searched for as proton exchange membrane in the rate of the sulfonic group content monomer in the monomer with which a polymerization is presented is spoiled, the polymer which has high proton conductivity cannot be obtained.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in order to solve the problem in a proton conductive film or a film mentioned above, and it is ****. It is providing the proton conductive films or films which have the purpose and a mechanical strength, those manufacturing methods, and the fuel cell which uses them as proton exchange membrane further.

[0012]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, a proton conductive film making it come to support polymer (it may be hereafter called "P-polymer".) which has a phosphonic acid group in a side chain in a hole of a porous membrane is provided.

[0013]A monomer which has a phosphonate group especially according to this invention. (it may be hereafter called "P-monomer".) -- it being made to polymerize within a hole of a porous membrane, and, After making polymer (it may be hereafter called "P-polymer precursor".) which has a phosphonate group generate, hydrolyze and the above-mentioned phosphonate group which this P-polymer precursor has in this way, A proton conductive film making it come to support P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation in a hole of the above-mentioned porous membrane is provided.

[0014]According to this invention, impregnate with a porous membrane and the above-mentioned P-monomer is polymerized within a hole of this porous membrane, After making P-polymer precursor generate, the above-mentioned phosphonate group which this P-polymer precursor has is hydrolyzed, and a manufacturing method of a proton conductive film making P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation support in a hole of the above-mentioned porous membrane in this way is provided.

[0015]According to this invention, when an opening remains in a hole of the above-mentioned proton conductive film, a proton conductivity film and such a manufacturing method of the opening which blockade at least a part are provided.

[0016]According to this invention besides the above, a fuel cell which uses the above-mentioned proton conductivity film as proton exchange membrane is provided.

[0017]

[Embodiment of the Invention]Make it come to support the proton conductive film by this invention in the hole of a porous membrane, and P-polymer preferably, After polymerizing said P-monomer which has a phosphonate group within the hole of a porous membrane and making P-polymer precursor generate, hydrolyze and the above-mentioned phosphonate group which this P-polymer precursor has in this way, It makes it come to support P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation in the hole of the above-mentioned porous membrane.

[0018]What consists of various resin can be used especially for the porous membrane used as a substrate in the proton conductive film by this invention, without being limited. As such resin, for example Fluoro-resins, such as polytetrafluoroethylene, Polyester resin, such as various polyamide resin, polyethylene terephthalate, etc. besides 6,6-nylon, Polyether resin, such as dimethylphenylene oxide and a polyether ether ketone, Alicyclic unsaturation carbonization matter, such as alpha olefins, such as ethylene and propylene, and norbornene, Polymers, such as conjugated dienes, such as butadiene and isoprene (**). For example, aliphatic hydrocarbon resin, such as elastomers, such as polyethylene resin, polypropylene resin, and ethylene-propylene rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, polynorbornene rubber, and those hydrogenation things, can be mentioned. These resin is independent, or may use two or more sorts together, and may form the above-mentioned porous membrane.

[0019]According to this invention, more than polyolefin resin, especially weight-average-molecular-weight 5.0×10^5 also in the porous membrane which consists of the above-mentioned various resin preferably, From the place the porous membrane which consists of amount polyethylene resin of polymers more than 1.0×10^6 excels [place] in intensity or heat resistance, it is used preferably. The porous membrane which consists of fluoro-resins, such as polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride, is also preferably used in this invention from the outstanding chemical resistance and heat resistance.

[0020]According to this invention, hydrophilization of the substrate porous membrane may be carried out by a proper means by which it is known conventionally. Such a porous membrane by which hydrophilization was carried out can be obtained by, using for a raw material the polymer which has hydrophilic radicals, such as a sulfonic group, a phosphate group, a carboxyl group, an amino group, an amide group, and a hydroxyl group, and its blend for

example, and producing a film. After producing a polymer without such a hydrophilic radical to a porous membrane, it can obtain by the method of performing sulfonation treatment to the porous membrane, and making it support a surface-active agent etc. for example.

[0021]In this invention, a substrate porous membrane usually has a void content of 30 to 85% of range preferably 20 to 90%. When the void content of a porous membrane is smaller than 20%, Impregnate such a porous membrane with P-monomer, make it polymerize, make P-polymer precursor generate in the hole of a porous membrane, hydrolyze, and the phosphonate group in this way, Even if it makes a porous membrane support P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation eventually, the film which has high proton conductivity cannot be obtained. However, when the void content of a porous membrane is larger than 90%, even if it makes the hole of such a porous membrane support P-polymer, the proton conductive film obtained does not have enough intensity, and difficulty follows it on handling or use for various uses.

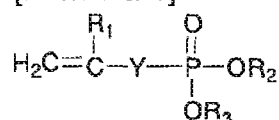
[0022]If the substrate porous membrane can hold said P-monomer in a porous membrane, it is not limited in particular, but the range of the average pore size is 0.001-100 micrometers, and it is usually preferred that it is in the range of 0.005-10 micrometers. Similarly, although the thickness of a porous membrane is not limited in particular, either, it is 1 mm or less and is usually the range of 5-500 micrometers preferably.

[0023]The proton conductive film by this invention impregnates a porous membrane with said P-monomer, After making it polymerize within the hole of this porous membrane and making said P-polymer precursor generate, it can obtain by hydrolyzing the phosphonate group which this P-polymer precursor has, and making P-polymer support in the hole of the above-mentioned porous membrane.

[0024]According to this invention, as a desirable example of the above-mentioned P-monomer, it is general formula (I).

[0025]

[Formula 1]



(I)

[0026](R₁ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, R₂ and R₃ show an alkyl group, an aryl group, or an arylated alkyl group independently, respectively, and Y shows the divalent organic group whose both ends of a basis are carbon atoms.) -- the compound expressed can be mentioned.

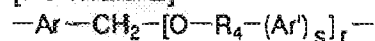
[0027]In P-monomer expressed with the above-mentioned general formula (I), although R₂ and

R_3 in particular are not limited, they show an alkyl group, a phenyl group, or benzyl with 1-4 carbon atoms, and are the above-mentioned alkyl group preferably.

[0028] Especially in this invention, the above-mentioned group Y is general formula (II) preferably.

[0029]

[Formula 2]



(II)

[0030] Inside of formula, Ar, and Ar' -- an independently divalent respectively aromatic hydrocarbon group -- preferably, A phenylene group is shown, and preferably, the straight chain shape or the branched-chain alkylene group of 2-6 is shown, r is 0 or 1, and 1-10 carbon atoms and when r is 1, s of R_4 is 0 or 1. The divalent group with which it is expressed is shown.

[0031] Therefore, as a desirable example of P-monomer which has a phosphonate group expressed with the above-mentioned general formula (I), For example, 4-(2-styryl methoxy ethyl) phenylphosphonic acid diester, 4-(styryl methoxy) butylphosphonic acid diester, styryl methylphosphonic acid diester, etc. can be mentioned.

[0032] According to this invention, the polyfunctional monomer (it may be hereafter called a polyfunctional un-P-monomer.) which does not have a phosphonate group with the above-mentioned P-monomer can be used. Thus, P-polymer eventually obtained by using a polyfunctional un-P-monomer with P-monomer, It has the three-dimensional structure, i.e., the structure of cross linkage, by the above-mentioned polyfunctional un-P-monomer, and various physical properties of P-polymer, for example, glass transition temperature, the grade of hydrophilic nature, solvent resistance, pliability, a mechanical strength, etc. can be adjusted in this way, or it can improve.

[0033] As such a polyfunctional un-P-monomer, for example Divinylbenzene, Hydrocarbon system monomers, such as diarylbenzene, divinyl ether, diaryl ether, Vinyl ether systems and allyl ether system monomers, such as allyl vinyl ether, Heterocyclic content system monomers, such as divinylpyridine and triallyl isocyanurate, Adipic acid divinyl, acrylic acid vinyl, methacrylic acid vinyl, crotonic acid vinyl, Vinyl ester system monomers, such as sorbic acid vinyl, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Screw acrylamide systems, such as polyfunctional acrylic ester systems, such as trimethylolpropanetrimethacrylate, or a methacrylic-acid-ester system monomer, methylenebis acrylamide, and methylenebis methacrylamide, or a screw methacrylamide system monomer can be mentioned.

[0034] In this invention, in this way, when P-monomer contains a polyfunctional un-P-monomer,

the rate of this polyfunctional un-P-monomer is less than 50 mol %, and is less than 45 mol % preferably.

[0035]However, the means for giving the structure of cross linkage to P-polymer in the proton conductive film by this invention, The exposure of not the thing limited above but bridge construction according to the reaction between functional groups and a peroxide for example, an electron beam, etc., an operation of ozone, etc. can use a proper means by which it is known from before.

[0036]According to this invention, the monofunctional nature monomer (it may be hereafter called a single functional un-P-monomer.) which does not have a phosphonate group with P-monomer can also be used. As such a single functional un-P-monomer, For example, vinyl monomers, such as styrene, vinylsulfonic acid, and sodium styrenesulfonate. Vinyl ether, such as ethyl vinyl ether, butyl acrylate, methoxy ethyl acrylate, Acrylamide, such as acrylic monomers, such as 2-ethylhexyl methacrylate and acrylic acid, N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, can be mentioned.

[0037]In this invention, when using a single functional un-P-monomer with P-monomer (a polyfunctional un-P-monomer is included.), the rate of the single functional un-P-monomer is based also on the void content of the substrate porous membrane to be used, but. Usually, it is a range not more than 90 mol % to P-monomer, and is a range not more than 80 mol % preferably. To P-monomer (a polyfunctional un-P-monomer is included.), the rate of a single functional un-P-monomer cannot obtain a high proton conductive film, when more than 90-mol %.

[0038]Thus, in order to obtain the proton conductive film by this invention using various monomers other than this P-monomer and if needed, Make a substrate porous membrane support various monomers other than this the above-mentioned P-monomer and if needed, and thermal polymerization, photopolymerization, etc. by the proper method known from before. What is necessary is to hydrolyze the phosphonate group which P-polymer precursor obtained from those monomers has, and just to make P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation support in the hole of a porous membrane in this way, after polymerizing the above-mentioned monomer. However, as a polymerizing method, photopolymerization method is simple and those with safety and a deer can also obtain P-polymer precursor especially in a short time. After performing photopolymerization if needed, in order to polymerize residual P-monomer, photopolymerization and thermal polymerization may be further performed more at an elevated temperature.

[0039]Thus, what is necessary is just to carry out an optical exposure, after mixing a photopolymerization initiator to said P-monomer, dissolving in it and impregnating a porous membrane with this, in order to perform photopolymerization of P-monomer.

[0040]What is known conventionally should just be suitably used for the above-mentioned

photopolymerization initiator. For example, the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl) butanone- 1 (Ciba-Geigy IRGACURE 369), The 2-methyl-1-{4-(methylthio) phenyl}-2-morpholinopropanone 1 (Ciba-Geigy IRGACURE 907), 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone (Ciba-Geigy IRGACURE 184), benzyl dimethyl ketal (Ciba-Geigy IRGACURE 651), etc. can be used. Even if it uses light with a wavelength of not less than 300 nm, especially the thing that can polymerize is preferred. Such a photopolymerization initiator is usually added about 0.01 to 5% of the weight to P-monomer.

[0041]In order to make P-monomer and the mixture which contains other copolymeric monomers, a polyfunctional monomer, a photopolymerization initiator, etc. with P-monomer depending on the case support in the hole of a porous membrane, For example, what is necessary is to immerse a porous membrane in P-monomer or the above-mentioned mixture, and just to apply P-monomer and the above-mentioned mixture to a substrate porous membrane.

[0042]Thus, it makes it face that a porous membrane supports P-monomer and the above-mentioned mixture, and the viscosity of these P-monomer or the above-mentioned mixture may be adjusted suitably. That is, in order to raise viscosity, precuring of a part of monomer may be carried out, and a small amount of proper polymer may be added and dissolved. On the contrary, a suitable solvent may be added and diluted in order to lower viscosity.

[0043]Thus, after making a porous membrane support P-monomer, pinch a porous membrane with the mold releasing film made of polyester resin, and this exchange membrane is intercepted from oxygen (therefore, air). Using a high-pressure mercury lamp etc., to P-monomer Mitsuteru putting and by carrying out photopolymerization, The film which makes it come to support P-polymer precursor in the hole of a porous membrane can be obtained, and if the phosphonic acid group which this P-polymer precursor has is hydrolyzed after this, the proton conductive film by this invention can be obtained.

[0044]Although an optical dose required for the above-mentioned photopolymerization changes with systems, a $0.1 - 5 \text{ J/cm}^2$ grade is usually enough as it. Photopolymerization is usually performed near a room temperature, in order to make the molecular weight of P-polymer precursor obtained high, but in order to raise conversion, it may perform photopolymerization at a higher temperature, and is low temperature at first, ranks second, and photopolymerization may be carried out at an elevated temperature.

[0045]When according to this invention impregnating a porous membrane with the above-mentioned P-monomer and the ratio (filling factor) with which P-monomer fills up the hole of a porous membrane is low, The proton conductivity porous membrane in which the substrate porous membrane has the porous structure which has breathability, and after the polymerization of this P-monomer has breathability eventually in this way can be obtained. On the other hand, when the above-mentioned filling factor is high, since the hole is blockaded

substantially, eventually, the substrate porous membrane can obtain a proton conductivity nonporous film without breathability after the polymerization of P-monomer. As a temporary rule of thumb, if the filling factor of P-monomer is not less than 80%, a proton conductivity nonporous film without the breathability which comes to blockade the hole of a substrate porous membrane substantially can be obtained.

[0046]In this invention, it P-monomer is not only filled up with the hole of a substrate porous membrane, but may cover at least a part of at least one surface of a substrate porous membrane. In this case, the filling factor of P-monomer exceeds 100%. Thus, if a substrate porous membrane is made to support P-monomer with the filling factor exceeding 100% and an optical exposure is carried out at this, a porous membrane, Eventually, the hole is not only filled up with P-polymer, but it can obtain the proton conductive film by which at least a part of at least one surface was covered by P-polymer.

[0047]The opening of the remainder of the hole which the proton conductive film produced by doing in this way has according to this invention, Namely, heat and shrink the opening which remains in the proton conductive film produced by doing in this way, or heating, carrying out melting, etc. suitably by a means. At least a part of above-mentioned opening which remains in a proton conductive film is blockaded, and it can be considered as a proton conductivity film, and especially, all the openings that remain in a proton conductive film are blockaded preferably, and a proton conductivity nonporous film without breathability can be obtained. A part of opening which remains in a proton conductive film is blockaded if needed, and a proton conductivity perforated film with breathability can be obtained.

[0048]Thus, the proton conductive film and proton conductivity film which have a phosphonic acid group in a side chain and which make it come to support P-polymer in the hole of a substrate porous membrane have high proton conductivity. According to this invention, the filling factor of P-monomer to a porous membrane is made high, and the film and film which have high proton conductivity eventually can be obtained, so that the filling factor of P-polymer to the hole which a porous membrane has is made high.

[0049]The proton conductive film which according to this invention has porous structure and has breathability in this way, The proton conductivity film of nonporous structure can be obtained the proton conductivity film which can obtain the proton conductive film of nonporous structure, and has porous structure on the contrary, and has breathability, and reversely. The proton conductive film which has porous structure and has breathability, and the film can use a permselectivity charged membrane etc. for the use which harnessed the opening preferably, for example.

[0050]However, the proton conductive film and film which have porous structure and have breathability have problems, like the cross leakage of gas happens easily, if it uses as proton exchange membrane for fuel cells. Therefore, as mentioned above, use for such a use the

proton conductivity nonporous film which filled up the hole of the porous membrane with P-polymer altogether substantially, or. It is preferred to use the proton conductivity nonporous film which blockades all the openings that remain in a proton conductive film by heating and proper means, such as to carry out melting, as the proton conductivity porous membrane was mentioned above.

[0051]According to this invention, composite-ize the proton conductive polymer which consists of P-polymer to a porous membrane, consider it as a proton conductive film or a film, and preferably, impregnate with a porous membrane and P-monomer is polymerized within the hole of this porous membrane, After making P-polymer precursor generate, hydrolyze the phosphonate group which this P-polymer precursor has, this is made to support in the hole of the above-mentioned porous membrane as P-polymer which has a phosphonic acid group of isolation, and the unification with a porous membrane and P-polymer is realized.

[0052]Therefore, according to this invention, it originates in composite-ization with a substrate porous membrane and a proton conductive polymer, and the proton conductive film or film which is various points and was excellent can be obtained. For example, in addition to the high proton conductivity originating in P-polymer, the proton conductive film or film which has a high mechanical strength and the outstanding handling nature can be obtained by using as a substrate the tough porous membrane which consists of ultra high molecular weight polyethylene etc.

[0053]By making P-monomer support in the hole of a porous membrane, making it polymerize according to this invention, and uniting P-polymer precursor, therefore P-polymer after hydrolysis with a substrate porous membrane especially, Can make P-polymer chain get it highly twisted around the meshes of a net of a porous membrane, and further, If copolymerization of the polyfunctional monomer is carried out with P-monomer, by the polymer network in which P-polymer which constructed the bridge, and the polymer chain which constitutes a porous membrane carried out mutual penetration, a physical combination will arise and in this way, The proton conductive film and film which strengthened the adhesion of a proton conductive polymer and a porous membrane further can be obtained.

[0054]

[Example]Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. The characteristic of a porous membrane of having used for below, and the characteristic of the obtained proton conductive film or the film were evaluated as follows.

[0055](Thickness of a film or a film) It measured by 1/10000 thickness gage.

(Void content of a porous membrane) It computed by the lower formula from weight [of the unit area S (cm^2) hit of a porous membrane] W (g), average thickness t (micrometer), and the density d (g/cm^3).

[0056] Void content (%) = (the temperature of 25 °C $1 - (10^4 - W / (S - t - d)) \times 100$ (proton conductivity) proton conductive film or a film) After neglecting it for 4 hours under the environment adjusted to 50% of relative humidity, Hewlett Packard LCR meter HP4284A is used, The sample of 1 cm of given thickness Mino angle was inserted between platinum electrodes, it measured by the complex impedance method under the conditions of the temperature of 25 °C, and 50% of relative humidity, and proton conductivity was computed using the resistance of a real part when extrapolated in the resistance zero of imaginary part.

[0057] 15.3 g of p-chloromethyl styrene and 19.9 g of phosphorous acid triethyl were added into the reference example 1 (composition of p-styryl diethyl methylphosphonate) toluene 320g, and it was made to react under 3-hour stirring at 90 °C. Water was added to the obtained reaction mixture after ending reaction, superfluous phosphorous acid triethyl was decomposed into phosphorous acid and ethanol, and it moved to the water layer. Thus, after rinsing a toluene layer 3 times, the calcium chloride was added to the toluene layer obtained by removing a water layer, and it dried. Subsequently, after removing this calcium chloride by filtration, toluene was distilled out of the toluene layer in the evaporator, and p-styryl diethyl methylphosphonate was obtained.

[0058] Mass analysis (the electrospray ion method): $(M+H)^+ = 255$, $(M+NH_4)^+ = 272$ FT-IR-spectrum (cm^{-1}): 3086 (nuCH) [=CH₂], 2981 (nuCH), 2907 (nuCH), 1629 (nuC=C), 1607

[Benzene ring] 1515 [Benzene ring] 1250 [P=O] 1055 [-O-] 1028 [-O-]

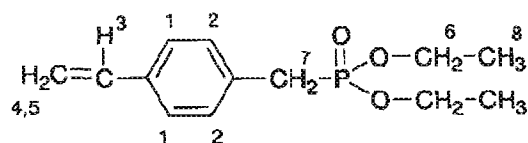
Proton NMR spectrum (400 MHz, solvent deuterated dimethyl sulfoxide, chemical shift (delta, ppm) :) [0059]

[Table 1]

帰属	δ (ppm)	シグナル	プロトン数
1	7.34	d	2
2	7.25	m	2
3	6.68	m	1
4	5.71	d	1
5	5.23	d	1
6	4.00	m	4
7	3.13	d	2
8	1.24	t	6

[0060]

[Formula 3]



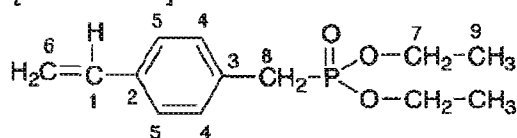
[0061] ^{13}C -NMR spectrum (100 MHz, solvent deuterated dimethyl sulfoxide, chemical shift (delta, ppm) :) [0062]

[Table 2]

帰属	δ (ppm)	シグナル	カーボン数
1	136.5	d	1
2	136.3	s	1
3	131.2	s	1
4	129.9	d	2
5	126.4	d	2
6	113.7	t	1
7	82.2	t	2
8	33.6	t	1
9	16.4	q	2

[0063]

[Formula 4]



[0064] ^{31}P -NMR spectrum (400-MHz, solvent deuterated dimethyl sulfoxide, and chemical shift (delta, ppm):26.9 (s))

[0065]Benzyl dimethyl ketal (Ciba-Geigy IRGACURE 651) 0.5 weight section is dissolved in monomer mixture 100 weight section which consists of 80 % of the weight of example 1 (manufacture of proton conductive film)p-styryl diethyl methylphosphonate, and 20 % of the weight of divinylbenzenes, This was further diluted with methanol and it was considered as the solution of the 80-% of the weight concentration of the above-mentioned monomer mixture.

[0066]It was air-dry, after applying the solution of the above-mentioned monomer mixture to both sides of the porous membrane made from polytetrafluoroethylene (micro textile NTF1122 made from NITTO DENKO Stock, 85 micrometers of thickness, 75% of a void content, 0.20 micrometer of average pore sizes) and making it impregnated into the hole of a porous membrane.

[0067]The porous membrane processed in this way is pinched with the mold releasing film

made of polyester resin, After intercepting a porous membrane from air, an optical exposure is carried out in energy 2.5 J/cm^2 at the above-mentioned porous membrane using the light irradiation device (product UBmade from Eye Graphics021-1B-13) provided with the high-pressure mercury lamp, Carry out photopolymerization of the above-mentioned monomer mixture within the above-mentioned hole, and crosslinked polymer was made to generate, and this was made to support in the hole of the above-mentioned porous membrane, and the 120-micrometer-thick film was obtained. In this film, the membranous hole is thoroughly filled up with the above-mentioned crosslinked polymer, and both the surfaces of the porous membrane were also covered with the above-mentioned crosslinked polymer layer.

[0068]Thus, the film which made crosslinked polymer support was immersed at 80 °C into 5-N sodium hydroxide solution for 3 hours, the diethyl phosphonate group of the above-mentioned crosslinked polymer was hydrolyzed, and the proton conductive film which made the crosslinked polymer which has a phosphonic acid group of isolation support was obtained.

[0069]After exposing this proton conductive film to the environment adjusted to the temperature of 25 °C, and 50% of relative humidity for 24 hours, when proton conductivity was measured, it was $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

[0070]Dissolve benzyl dimethyl ketal (Ciba-Geigy IRGACURE 651) 0.5 weight section in monomer mixture 100 weight section which consists of 90 % of the weight of example 2p-styryl diethyl methylphosphonate, and 10 % of the weight of divinylbenzenes, and this is further diluted with methanol, It was considered as the solution of the 80-% of the weight concentration of the above-mentioned monomer mixture.

[0071]It is a porous membrane made from ultra high molecular weight polyethylene (40 micrometers of thickness) about the solution of the above-mentioned monomer mixture. It was air-dry, after having laid 55% of a void content, and 0.15 micrometer of average pore sizes on the mold releasing film made of polyester resin, applying to the exposed surface (surface of the opposite hand of the surface which has met the mold releasing film) of the above-mentioned porous membrane made from ultra high molecular weight polyethylene and making it impregnated into the hole of a porous membrane.

[0072]Next, after placing with the mold releasing film made of polyester resin also on the porous membrane processed in this way and intercepting a porous membrane from air, it is made to be the same as that of Example 1, Carry out an optical exposure in energy 2.5 J/cm^2 , carry out photopolymerization of the above-mentioned monomer mixture to a porous membrane within the above-mentioned hole, and crosslinked polymer was made to generate, and this was made to support in the hole of the above-mentioned porous membrane, and the 60-micrometer-thick film was obtained. In this film, the surface which the membranous hole is thoroughly filled up with the above-mentioned crosslinked polymer, and applied the solution of

the monomer mixture to the porous membrane was also covered with the above-mentioned crosslinked polymer layer.

[0073] Thus, the film which made crosslinked polymer support was immersed at 80 °C into 5-N sodium hydroxide solution for 3 hours, the diethyl phosphonate group of the above-mentioned crosslinked polymer was hydrolyzed, and the proton conductive film which made the crosslinked polymer which has a phosphonic acid group of isolation support was obtained.

[0074] After exposing this proton conductive film to the environment adjusted to the temperature of 25 °C, and 50% of relative humidity for 24 hours, when proton conductivity was measured, it was $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. After this proton conductive film was immersed underwater for 24 hours, when it was again exposed to the environment adjusted to the temperature of 25 °C, and 50% of relative humidity for 24 hours and proton conductivity was measured, it was $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ and was almost the same as immersion before to water.

[0075] Between two carbon paper which made the surface support example 3 (fuel cell) platinum catalyst with the rate of 0.6 mg/cm^2 , the proton conductive film obtained in Example 1 was inserted, it joined using the hotpress, and the film-electrode conjugate (MEA) was manufactured.

[0076] The fuel cell characteristic of the above MEA was evaluated using the fuel cell evaluation system by TOYO Corp. The back pressure regulating valve was not extracted but the pressure was performed in ordinary pressure. The humidifier temperature of an 80 °C and oxygen side was [hydrogen side] 70 °C, and fuel cell cell temperature was 70 °C. When the current-voltage (I-V) curve was obtained by the Tafel method, the current-voltage (I-V) curve almost equivalent to the case where Nafion (registered trademark) 117 film is used for a result as proton exchange membrane as shown in drawing 1 was obtained. That is, the proton conductive film by this invention has the fuel cell characteristic equivalent to Nafion 117 film.

[0077] After having carried out ionic exchange of comparative example 1 TOSOH CORP. make PORINASU PS-5 using highly acidic cation exchange resin, changing sodium salt into free acid and condensing this, it was made to dissolve in methanol and the methanol solution of polystyrene sulfonate of concentration was prepared 20%.

[0078] Put the same porous membrane made from ultra high molecular weight polyethylene as Example 2 on the mold releasing film made of polyester resin, the exposed surface was made to apply and dry the methanol solution of the above-mentioned polystyrene sulfonate, and the 58-micrometer-thick proton conductive film was obtained.

[0079] In this proton conductive film, the hole of the porous membrane is thoroughly filled up with the above-mentioned polystyrene sulfonate, and the surface by the side of spreading of the above-mentioned polystyrene sulfonate of a porous membrane was also covered with the layer of polystyrene sulfonate. After exposing this proton conductive film to the environment

adjusted to the temperature of 25 **, and 50% of relative humidity for 24 hours, when proton conductivity was measured, it was 2.8×10^{-5} S/cm.

[0080]When the humidity was again controlled to the temperature of 25 **, and 50% of relative humidity and proton conductivity was measured after being immersed to this water as a result of eluting a part of polystyrene sulfonate underwater, when this proton conductive film was immersed in water for 24 hours, it was 3.7×10^{-6} S/cm.

[0081]

[Effect of the Invention]As mentioned above, the proton conductive film by this invention makes it come to support P-polymer which has a phosphonic acid group in a side chain in the hole of a porous membrane.

It not only has high proton conductivity, but it has high intensity and the above-mentioned polymer is insoluble in water nature further.

According to this invention, polymerize P-monomer which has a phosphonate group within the hole of a porous membrane, and make the polymer which has a phosphonate group in a side chain generate especially, and. According to the proton conductive film which makes this polymer support in the hole of the above-mentioned porous membrane, and makes it come to support P-polymer which hydrolyzes the above-mentioned phosphonate group and has a phosphonic acid group in a side chain further in the hole of a porous membrane. P-polymer and a porous membrane are unified and P-polymer has advanced adhesion to a porous membrane. and the proton conductive film by this invention can be markedly boiled compared with the proton conductive film which consists of the conventional sulfonic group content fluoro-resin film, and can be obtained cheap.

[0082]In this way, the proton conductive film by this invention can be conveniently used as an ion-exchange membrane in a fuel cell, here, since it is cheap here, makes it able to reduce the cost of a fuel cell system substantially, and can speed up the utilization.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-257238

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08F 2/00
C08F 30/02
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-057052

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 04.03.2002

(72)Inventor : ABE MASAO

(54) PROTON CONDUCTION MEMBRANE OR FILM AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conduction membrane or film that has durability and mechanical strength and its manufacturing method, and a fuel cell using the same as a proton exchange membrane.

SOLUTION: This is a proton conduction membrane that carries a polymer having a phosphonic acid group at side chain in the pores of the porous membrane. Specifically, a monomer having a phosphonate group is polymerized in the pores of the porous membrane and a polymer having a phosphonate group at side chain is formed and then the above phosphonate group of this polymer is hydrolyzed, thereby, the polymer having the free phosphonic acid group is carried in the pores of the above porous membrane and thus a proton conduction membrane is provided. Further, a fuel cell using the above proton conduction membrane or film as a proton exchange membrane is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	予-71-ト* (参考)
H01B 1/06		H01B 1/06	A 4J011
C08F 2/00		C08F 2/00	C 4J100
30/02		30/02	5G301
H01M 8/02		H01M 8/02	P 5H026
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2002-57052(P2002-57052)	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社
(22)出願日	平成14年3月4日(2002.3.4)	(72)発明者	阿部 正男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(74)代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎

[最終頁に続く](#)

(54)【発明の名称】 プロトン伝導性膜又はフィルムとそれらを用いてなる燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 耐久性と機械的強度を有するプロトン伝導性膜又はフィルムとそれらの製造方法、更には、それらをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池を提供する。

【解決手段】本発明によれば、ホスホン酸基を側鎖に有するポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。特に、本発明によれば、ホスホン酸エステル基を有するモノマーを多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸エステル基を側鎖に有するポリマーを生成させた後、このポリマーの有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離ホスホン酸基を有するポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。更に、本発明によれば、上記プロトン伝導性膜又はフィルムをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスホン酸基を側鎖に有するポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項 2】 多孔質膜が超高分子量ポリオレフィン樹脂又はフッ素樹脂からなるものである請求項 1 に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項 3】 ポリマーが架橋構造を有する請求項 1 に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の空孔の残余の空隙の少なくとも一部を閉塞してなるプロトン伝導性フィルム。

【請求項 5】 ホスホン酸エステル基を有するモノマーを多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸エステル基を側鎖に有するポリマーを生成させた後、このポリマーの有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離ホスホン酸基を有するポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項 6】 多孔質膜が超高分子量ポリオレフィン樹脂又はフッ素樹脂からなるものである請求項 4 に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項 7】 ポリマーが架橋構造を有する請求項 5 に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項 8】 請求項 5 から 7 のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の空孔の残余の空隙の少なくとも一部を閉塞してなるプロトン伝導性フィルム。

【請求項 9】 ホスホン酸基を有するモノマーを多孔質膜に含浸させ、この多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸基を側鎖に有するポリマーを生成させた後、このポリマーの有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離ホスホン酸基を有するポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の方法において、ホスホン酸エステル基を有するモノマーと共にホスホン酸エステル基を有しない多官能性モノマーを用いて、上記ポリマーに架橋構造を有せしめるプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項 11】 多孔質膜が超高分子量ポリオレフィン樹脂又はフッ素樹脂からなるものである請求項 9 又は 10 に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項 12】 ホスホン酸エステル基を有するモノマーを多孔質膜に含浸させ、この多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸エステル基を側鎖に有するポリマーを生成させた後、このポリマーの有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離ホスホン酸基を有するポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させて、プロトン伝導性膜を得、次いで、このプロトン伝導性膜の空孔の残余の空隙の少なくとも一部を閉塞することを

特徴とするプロトン伝導性フィルムの製造方法。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の方法において、ホスホン酸エステル基を有するモノマーと共にホスホン酸エステル基を有しない多官能性モノマーを用いて、上記ポリマーに架橋構造を有せしめるプロトン伝導性フィルムの製造方法。

【請求項 14】 多孔質膜が超高分子量ポリオレフィン樹脂又はフッ素樹脂からなるものである請求項 12 又は 13 に記載のプロトン伝導性フィルムの製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 から 3 又は請求項 5 から 7 のいずれかに記載のプロトン伝導性膜をプロトン交換膜として用いてなる燃料電池。

【請求項 16】 請求項 4 又は 8 に記載のプロトン伝導性フィルムをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロトン伝導性を有するプロトン伝導性膜、これより得られるプロトン伝導性フィルムとそれらの製造方法、更には、それらプロトン伝導性膜又はフィルムをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プロトン伝導性膜は、イオン交換膜や湿度センサー等の用途に用いられているが、近年、固体高分子型燃料電池における固体電解質膜としての用途においても注目を集めている。例えば、デュポン社のナフィオン（登録商標）を代表とするスルホン酸基含有フッ素樹脂膜は、電気自動車や分散型電源用燃料電池における固体電解質としての利用が検討されているが、従来より知られているこれらのフッ素樹脂系プロトン伝導性膜は、価格が非常に高いという欠点がある。プロトン伝導性膜を燃料電池等の新たな用途において実用化を図るには、プロトン伝導性を高く、しかも価格を低くすることが不可欠である。

【0003】 そこで、従来、空孔を有する多孔質膜に電解質ポリマーを含有させて、プロトン伝導性膜を得る方法が種々提案されている。例えば、特開平 9-194609 公報には、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の疎水性樹脂からなる多孔質膜の空孔内に同じく疎水性のポリマーの溶液を含浸させ、乾燥させて、上記ポリマーを多孔質膜に担持させた後、このポリマーにスルホン酸基、プロトン化アミノ基、カルボキシル基等のイオン交換基を導入し、かくして、イオン交換膜を製造する方法が提案されている。しかし、このような方法によれば、イオン交換基を多孔質膜中に均一に分布させることは困難であり、延いては、プロトン伝導性も十分ではない。

【0004】 そこで、最近、イオン交換基としてリン酸エステル基を有するポリマー、即ち、側鎖にリン酸エステル基を有するメタクリル酸誘導体から導かれるポリマ

一を固体高分子型燃料電池用プロトン交換膜として用いることが「高分子学会予稿集」第48巻第3号第414頁(1999年)、「高分子学会予稿集」第48巻第10号第2393頁(1999年)、「高分子学会予稿集」第49巻第4号第751頁(2000年)等に提案されている。

【0005】これら文献によれば、側鎖にリン酸エステル基を有するメタクリル酸誘導体から導かれるポリマーは、上記リン酸エステル基のプロトン解離度が大きく、強い酸性を示すので、高いプロトン伝導性を有しており、しかも、主鎖が炭化水素でありながら、耐熱性を有すると共に、水に殆ど溶解しないという特性を有する。このように、リン酸エステル基を置換基として側鎖に有するポリマーが水不溶性であるのは、リン酸エステル基がそれぞれの間に形成する水素結合によって、ポリマー鎖間に強いネットワークが形成されるためであるとみられる。

【0006】しかしながら、側鎖にリン酸エステル基を有するメタクリル酸誘導体から導かれる上記ポリマー自体は、機械的強度が低く、脆いので、燃料電池用プロトン交換膜として用いることは困難である。また、上記ポリマーは、その製造時にしばしばゲル化したり、また、得られたポリマーが溶解性に乏しい等、実用化のためには、製造面や成形性の面で尚、多くの問題がある。

【0007】一般に、多孔質膜にプロトン伝導性を付与するためには、膜内にプロトン発生源又は輸送サイトを有することが必要であり、先に言及したスルホン酸基はそのようなプロトン発生源又は輸送サイトの代表例である。しかし、スルホン酸基を有するポリマーは、代表的には、ポリスチレンスルホン酸やポリビニルスルホン酸等であり、これらはすべて水溶性である。従って、水素ガスや酸素ガスを水蒸気加湿して用いる燃料電池のプロトン交換膜としては、これらのポリマーは、そのままでは、用いることが困難である。即ち、燃料電池のプロトン交換膜として用いるには、ポリマーに何らかの水不溶性化処理を施すことが必要である。

【0008】水溶性ポリマーを水不溶化するためには、架橋処理をするか、又はスルホン酸基を有するモノマーと共に水不溶性ポリマーを与えるようなモノマーと共重合を行なって、共重合体とする必要がある。

【0009】しかし、水溶性ポリマーに架橋処理を施すことによって、水に完全に溶解することは避けることはできても、水に接触したとき、ポリマーが膨潤することは避けられない。かくして、水溶性ポリマーの架橋による水不溶化は、それと引換えにポリマーの機械的強度の低下をもたらすので、そのように、水溶性ポリマーを水不溶化したポリマーを燃料電池用プロトン交換膜として用いることも困難である。

【0010】他方、水不溶性ポリマーを与えるモノマーとの共重合によって、水不溶性ポリマーを得るには、重

合に供するモノマー中のスルホン酸基含有モノマーの割合を相対的に低くせざるを得ず、そうすれば、本来、プロトン交換膜として求められるプロトン伝導性が損なわれるので、高いプロトン伝導性を有するポリマーを得ることはできない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プロトン伝導性膜又はフィルムにおける上述した問題を解決するためになされたものであって、耐久性と機械的強度を有するプロトン伝導性膜又はフィルムとそれらの製造方法、更には、それらをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池を提供することを目的とする。

【0012】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、ホスホン酸基を側鎖に有するポリマー(以下、「P-ポリマー」ということがある。)を多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0013】特に、本発明によれば、ホスホン酸エステル基を有するモノマー(以下、「P-モノマー」ということがある。)を多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸エステル基を有するポリマー(以下、「P-ポリマー前駆体」ということがある。)を生成させた後、このP-ポリマー前駆体の有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させてなることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0014】更に、本発明によれば、上記P-モノマーを多孔質膜に含浸させ、この多孔質膜の空孔内で重合させて、P-ポリマー前駆体を生成させた後、このP-ポリマー前駆体の有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0015】また、本発明によれば、上記プロトン伝導性膜の空孔に空隙が残っているとき、その空隙の少なくとも一部を閉塞してなるプロトン伝導性フィルムとそのような製造方法が提供される。

【0016】上記のほか、本発明によれば、上記プロトン伝導性フィルムをプロトン交換膜として用いてなる燃料電池が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明によるプロトン伝導性膜は、P-ポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させてなるものであり、好ましくは、ホスホン酸エステル基を有する前記P-モノマーを多孔質膜の空孔内で重合させて、P-ポリマー前駆体を生成させた後、このP-ポリマー前駆体の有する上記ホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させてなるものであ

る。

【0018】本発明によるプロトン伝導性膜において、基材として用いる多孔質膜は、特に、限定されることがなく、種々の樹脂からなるものを用いることができる。そのような樹脂として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、6,6-ナイロンほか、種々のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジメチルフェニレンオキサイド、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテル樹脂、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン、ノルボルネン等の脂環式不飽和炭化素、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン等の（共）重合体、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂や、また、エチレン-プロピレンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ノルボルネンゴム等のエラストマーやそれらの水添物等の脂肪族炭化水素樹脂を挙げることができる。これらの樹脂は、単独で、又は2種以上を併用して、上記多孔質膜を形成してよい。

【0019】本発明によれば、上記した種々の樹脂からなる多孔質膜のなかでも、ポリオレフィン樹脂、特に、重量平均分子量 5.0×10^5 以上、好ましくは、 1.0×10^6 以上の高分子量ポリエチレン樹脂からなる多孔質膜が強度や耐熱性にすぐれるところから、好ましく用いられる。また、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂からなる多孔質膜も、そのすぐれた耐薬品性と耐熱性から、本発明において、好ましく用いられる。

【0020】本発明によれば、基材多孔質膜は、従来より知られている適宜の手段によって親水化されていてもよい。このような親水化された多孔質膜は、例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、水酸基等の親水性基を有する重合体やそのブレンドを原料に用いて製膜することによって得ることができる。また、そのような親水性基をもたない重合体を多孔質膜に製膜した後に、その多孔質膜に、例えば、スルホン化処理を施したり、また、界面活性剤を担持させる等の方法によって得ることができる。

【0021】本発明において、基材多孔質膜は、通常、20～90%、好ましくは、30～85%の範囲の空孔率を有する。多孔質膜の空孔率が20%よりも小さいときは、このような多孔質膜にP-モノマーを含浸させ、重合させて、多孔質膜の空孔内にP-ポリマー前駆体を生成させ、そのホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、多孔質膜に最終的に遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーを担持させても、高いプロトン伝導性を有する膜を得ることができない。しかし、多孔質膜の空孔率が90%よりも大きいときは、そのような多孔質膜の空孔にP-ポリマーを担持させても、得られるプロトン伝導性膜は、強度が十分でなく、取り扱いや種々の用途での使用に困難が伴う。

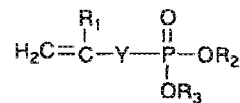
【0022】また、基材多孔質膜は、前記P-モノマーを多孔質膜中に保持することができれば、特に、限定されるものではないが、その平均孔径は、通常、0.001～100 μ mの範囲であり、0.005～10 μ mの範囲にあることが好ましい。同様に、多孔質膜の厚みも、特に、限定されるものではないが、通常、1mm以下であり、好ましくは、5～500 μ mの範囲である。

【0023】本発明によるプロトン伝導性膜は、前記P-モノマーを多孔質膜に含浸させ、この多孔質膜の空孔内で重合させて、前記P-ポリマー前駆体を生成させた後、このP-ポリマー前駆体の有するホスホン酸エステル基を加水分解して、P-ポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させることによって得ることができる。

【0024】本発明によれば、上記P-モノマーの好ましい例としては、一般式（I）

【0025】

【化1】



(I)

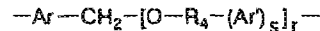
【0026】（式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を示し、 Y は基の両末端が炭素原子である2価の有機基を示す。）で表される化合物を挙げることができる。

【0027】上記一般式（I）で表されるP-モノマーにおいて、 R_1 及び R_3 は、特に限定されるものではないが、好ましくは、炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示し、好ましくは、上記アルキル基である。

【0028】特に、本発明においては、上記基 Y は、好ましくは、一般式（II）

【0029】

【化2】



(II)

【0030】（式中、 Ar 及び Ar' はそれぞれ独立に2価の芳香族炭化水素基、好ましくは、フェニレン基を示し、 R_4 は炭素原子数1～10、好ましくは、2～6の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を示し、 r は0又は1であり、 r が1のとき、 s は0又は1である。）で表される2価基を示す。

【0031】従って、上記一般式（I）で表されるホスホン酸エステル基を有するP-モノマーの好ましい具体例としては、例えば、4-（2-スチリルメトキシエチル）フェニルホスホン酸ジエステル、4-（スチリルメチル）ブチルホスホン酸ジエステル、スチリルメチル

ホスホン酸ジエステル等を挙げることができる。

【0032】本発明によれば、上記P-モノマーと共に、ホスホン酸エステル基を有しない多官能性モノマー（以下、多官能性非P-モノマーということがある。）を用いることができる。このように、P-モノマーと共に多官能性非P-モノマーを用いることによって、最終的に得られるP-ポリマーは、上記多官能性非P-モノマーによって三次元構造、即ち、架橋構造を有し、かくして、P-ポリマーの種々の物性、例えば、ガラス転移温度、親水性の程度、耐溶剤性、柔軟性、機械的強度等を調整し、又は改善することができる。

【0033】このような多官能性非P-モノマーとして、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼン等の炭化水素系モノマー、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル系やアリルエーテル系モノマー、ジビニルピリジン、トリアリルイソシアヌレート等の複素環含有系モノマー、アジピン酸ジビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能性アクリルエステル系又はメタクリル酸エステル系モノマー、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド系又はビスメタクリルアミド系モノマー等を挙げることができる。

【0034】本発明において、このように、P-モノマーが多官能性非P-モノマーを含むとき、この多官能性非P-モノマーの割合は50モル%以下であり、好ましくは、45モル%以下である。

【0035】しかし、本発明によるプロトン伝導性膜において、P-ポリマーに架橋構造をもたせるための手段は、上記に限定されるものではなく、例えば、官能基間の反応、過酸化物による架橋、電子線等の照射、オゾンの作用等、従来より知られている適宜の手段を利用することができる。

【0036】更に、本発明によれば、P-モノマーと共に、ホスホン酸エステル基を有しない単官能性モノマー（以下、単官能性非P-モノマーということがある。）も用いることができる。このような単官能性非P-モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のビニルモノマー類、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリル酸ブチル、メトキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリル酸等のアクリルモノマー類、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド類を挙げることができる。

【0037】本発明において、P-モノマー（多官能性

非P-モノマーを含む。）と共に単官能性非P-モノマーを用いる場合、その単官能性非P-モノマーの割合は、用いる基材多孔質膜の空孔率にもよるが、通常、P-モノマーに対して、90モル%以下の範囲であり、好ましくは、80モル%以下の範囲である。単官能性非P-モノマーの割合がP-モノマー（多官能性非P-モノマーを含む。）に対して90モル%よりも多いときは、高プロトン伝導性膜を得ることができない。

【0038】このように、P-モノマーと、必要に応じて、これ以外の種々のモノマーとを用いて、本発明によるプロトン伝導性膜を得るには、基材多孔質膜に上記P-モノマーと、必要に応じて、これ以外の種々のモノマーを担持させ、熱重合や光重合等、従来より知られている適宜の方法によって、上記モノマーを重合させた後、それらのモノマーから得られるP-ポリマー前駆体の有するホスホン酸エステル基を加水分解し、かくして、遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させればよい。しかし、重合法としては、なかでも、光重合法が簡便で安全あり、しかも、短時間でP-ポリマー前駆体を得ることができる。また、必要に応じて、光重合を行なった後、残余のP-モノマーを重合させるために、より高温で更に光重合や熱重合を行なってもよい。

【0039】このように、P-モノマーの光重合を行なうためには、前記P-モノマーに光重合開始剤を混合、溶解し、これを多孔質膜に含浸させた後、光照射すればよい。

【0040】上記光重合開始剤は、従来より知られているものを適宜に用いればよい。例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）ブタノン-1（チバガイギー社製イルガキュア369）、2-メチル-1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルホリノプロパノン-1（チバガイギー社製イルガキュア907）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製イルガキュア184）、ベンジルジメチルケタール（チバガイギー社製イルガキュア651）等を用いることができる。300nm以上の波長の光を用いても重合が可能であるものが特に好ましい。このような光重合開始剤は、通常、P-モノマーに対して0.01～5重量%程度加えられる。

【0041】P-モノマーや、場合によっては、P-モノマーと共に他の共重合性モノマー、多官能性モノマー、光重合開始剤等を含む混合物を多孔質膜の空孔内に担持させるためには、例えば、P-モノマーや上記混合物に多孔質膜を浸漬したり、また、P-モノマーや上記混合物を基材多孔質膜に塗布すればよい。

【0042】このように、P-モノマーや上記混合物を多孔質膜に担持させるに際して、これらP-モノマーや上記混合物の粘度を適宜に調整してもよい。即ち、粘度を高めるためにモノマーの一部を予備重合させたり、ま

た、適宜のポリマーを少量、添加し、溶解させてもよい。反対に、粘度を下げるために、適当な溶剤を加えて、希釈してもよい。

【0043】このようにして、多孔質膜にP-モノマーを担持させた後、例えば、ポリエステル樹脂製型フィルムで多孔質膜を挟み、この交換膜を酸素（従って、例えば、空気）から遮断して、高圧水銀ランプ等を用いてP-モノマーに光照射し、光重合させることによって、P-ポリマー前駆体を多孔質膜の空孔内に担持させてなる膜を得ることができ、この後、このP-ポリマー前駆体の有するホスホン酸基を加水分解すれば、本発明によるプロトン伝導性膜を得ることができる。

【0044】上記光重合に必要な光照射量は、系により異なるが、通常は、 $0.1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 程度で十分である。光重合は、得られるP-ポリマー前駆体の分子量を高くするために、通常、室温付近で行なうが、重合率を高めるために、より高い温度で光重合を行なってもよく、また、最初は低温で、次いで、高温で光重合してもよい。

【0045】本発明によれば、上記P-モノマーを多孔質膜に含浸させる際、多孔質膜の空孔をP-モノマーが充填する比率（充填率）が低いときは、このP-モノマーの重合後も、基材多孔質膜は、通気性を有する多孔質構造を有しており、かくして、最終的には、通気性を有するプロトン伝導性多孔質膜を得ることができる。他方、上記充填率が高いときは、P-モノマーの重合後、基材多孔質膜は、その空孔が実質的に閉塞されるので、最終的には、通気性のないプロトン伝導性無孔膜を得ることができる。一応の目安として、P-モノマーの充填率が80%以上であれば、基材多孔質膜の空孔が実質的に閉塞されてなる通気性のないプロトン伝導性無孔膜を得ることができる。

【0046】本発明においては、P-モノマーは、基材多孔質膜の空孔を充填するのみならず、基材多孔質膜の少なくとも一方の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。この場合、P-モノマーの充填率は100%を越える。このように、基材多孔質膜にP-モノマーを100%を越える充填率で担持させ、これに光照射すれば、多孔質膜は、最終的には、その空孔がP-ポリマーで充填されているのみならず、少なくとも一方の表面の少なくとも一部がP-ポリマーで被覆されたプロトン伝導性膜を得ることができる。

【0047】更に、本発明によれば、このようにして得られたプロトン伝導性膜の有する空孔の残余の空隙、即ち、このようにして得られたプロトン伝導性膜に残存する空隙を加熱、収縮させ、又は加熱、溶解させる等の適宜手段によって、プロトン伝導性膜に残存する上記空隙の少なくとも一部を閉塞して、プロトン伝導性フィルムとすることができ、特に、好ましくは、プロトン伝導性膜に残存する空隙をすべて閉塞して、通気性のないプロ

トン伝導性無孔フィルムを得ることができる。また、必要に応じて、プロトン伝導性膜に残存する空隙を一部閉塞して、通気性のあるプロトン伝導性有孔フィルムを得ることができる。

【0048】このように、ホスホン酸基を側鎖に有するP-ポリマーを基材多孔質膜の空孔内に担持させてなるプロトン伝導性膜やプロトン伝導性フィルムは、高いプロトン伝導性を有する。本発明によれば、多孔質膜へのP-モノマーの充填率を高くして、多孔質膜の有する空孔へのP-ポリマーの充填率を高くするほど、最終的に高いプロトン伝導性を有する膜やフィルムを得ることができる。

【0049】本発明によれば、このように、多孔質構造を有し、通気性を有するプロトン伝導性膜や、反対に、無孔構造のプロトン伝導性膜を得ることができ、また、多孔質構造を有し、通気性を有するプロトン伝導性フィルムや、反対に、無孔構造のプロトン伝導性フィルムを得ることができる。多孔質構造を有し、通気性を有するプロトン伝導性膜やフィルムは、例えば、選択透過性荷電膜等、その空隙を活かした用途に好ましく用いることができる。

【0050】しかし、多孔質構造を有し、通気性を有するプロトン伝導性膜やフィルムは、燃料電池用プロトン交換膜として用いられ、ガスのクロスリークが起こりやすい等の問題がある。従って、このような用途には、上述したように、多孔質膜の空孔を実質的にすべてP-ポリマーで充填したプロトン伝導性無孔膜を用いたり、また、プロトン伝導性多孔質膜を前述したように加熱、溶解させる等の適宜的手段によって、プロトン伝導性膜に残存する空隙をすべて閉塞してなるプロトン伝導性無孔フィルムを用いることが好ましい。

【0051】本発明によれば、P-ポリマーからなるプロトン伝導性ポリマーを多孔質膜に複合化して、プロトン伝導性膜又はフィルムとしたものであり、好ましくは、P-モノマーを多孔質膜に含浸させ、この多孔質膜の空孔内で重合させて、P-ポリマー前駆体を生成させた後、このP-ポリマー前駆体の有するホスホン酸エステル基を加水分解し、遊離のホスホン酸基を有するP-ポリマーとして、これを上記多孔質膜の空孔内に担持させて、多孔質膜とP-ポリマーとの一体化を実現したものである。

【0052】従って、本発明によれば、基材多孔質膜とプロトン伝導性ポリマーとの複合化に由来して、種々の点ですぐれたプロトン伝導性膜又はフィルムを得ることができる。例えば、超高分子量ポリエチレン等からなる強靱な多孔質膜を基材として用いることによって、P-ポリマーに由来する高いプロトン伝導性に加えて、高い機械的強度とすぐれたハンドリング性を有するプロトン伝導性膜又はフィルムを得ることができる。

【0053】特に、本発明に従って、P-モノマーを多

孔質膜の空孔内に担持させ、重合させて、P-ポリマー前駆体、従って、加水分解後のP-ポリマーを基材多孔質膜と一体化することによって、P-ポリマー鎖を多孔質膜の網目に高度に絡みつかせることができ、更には、P-モノマーと共に多官能性モノマーとを共重合させれば、架橋したP-ポリマーと多孔質膜を構成するポリマー鎖とが相互貫通したポリマーネットワークによって物理的な結合が生じ、かくして、プロトン伝導性ポリマーと多孔質膜との密着性を一層強めたプロトン伝導性膜やフィルムを得ることができる。

【0054】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。また、以下において、用いた多孔質膜の特性や、得られたプロトン伝導性膜又はフィルムの特性は、次のようにして評価した。

【0055】(膜又はフィルムの厚み) 1/10000 シックネスゲージで測定した。

(多孔質膜の空孔率) 多孔質膜の単位面積 S (cm^2) あたりの重量 W (g)、平均厚み t (μm) 及び密度 d (g/cm^3) から下式にて算出した。

【0056】空孔率 (%) = $(1 - (10^4 \cdot W / (S \cdot t \cdot d))) \times 100$

(プロトン伝導度) プロトン伝導性膜又はフィルムを温度 25℃、相対湿度 50% に調整した環境下に 4 時間放置した後、ヒューレットパッカード社 LCR マーター HP4284A を用いて、白金電極間に所定厚みの 1 cm 角の試料を挟み、温度 25℃、相対湿度 50% の条件下で複素インピーダンス法にて測定し、虚数部の抵抗値ゼロに外挿したときの実数部の抵抗値を用いてプロトン伝導度を算出した。

【0057】参考例 1

(p-スチリルメチルホスホン酸ジエチルの合成) トルエン 320 g 中に p-クロロメチルスチレン 15.3 g と亜リン酸トリエチル 19.9 g を加え、90℃ にて 3 時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物に水を加えて、過剰の亜リン酸トリエチルを亜リン酸とエタノールとに分解し、水層に移した。このようにして、トルエン層を 3 回水洗した後、水層を除去し、得られたトルエン層に塩化カルシウムを加えて乾燥した。次いで、この塩化カルシウムを濾過にて除去した後、トルエン層からエバポレータにてトルエンを留去して、p-スチリルメチルホスホン酸ジエチルを得た。

【0058】質量分析 (エレクトロスプレーイオン法) :

$(M+H)^+ = 255$ 、 $(M+NH_4)^+ = 272$ FT-IR スペクトル (cm^{-1}) :

3086 (ν_{CH} , $(=\text{CH}_2)$)、2981 (ν_{CH})、2907 (ν_{CH})、1629 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)、1607 [ベンゼン環]、1515 [ベンゼン環]、12

50 [$\text{P}=\text{O}$]、1055 [$-\text{O}-$]、1028 [$-\text{O}-$]

プロトン NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 重水素化ジメチルスルホキシド、化学シフト (δ , ppm) :

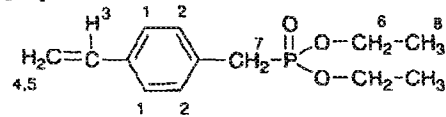
【0059】

【表 1】

帰属	δ (ppm)	シグナル	プロトン数
1	7.34	d	2
2	7.25	m	2
3	6.68	m	1
4	5.71	d	1
5	5.23	d	1
6	4.00	m	4
7	3.13	d	2
8	1.24	t	6

【0060】

【化 3】



【0061】 ^{13}C -NMR スペクトル (100 MHz、溶媒 重水素化ジメチルスルホキシド、化学シフト (δ , ppm) :

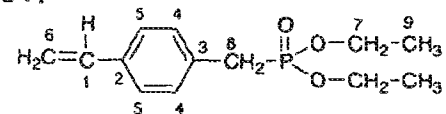
【0062】

【表 2】

帰属	δ (ppm)	シグナル	カーボン数
1	136.5	d	1
2	136.3	s	1
3	131.2	s	1
4	129.9	d	2
5	126.4	d	2
6	113.7	t	1
7	52.2	t	2
8	33.6	t	1
9	16.4	q	2

【0063】

【化 4】



【0064】³¹P-NMRスペクトル(400MHz、
溶媒 重水素化ジメチルスルホキシド、化学シフト
(δ , ppm): 26.9 (s)

【0065】実施例1

(プロトン伝導性膜の製造) p-スチリルメチルホスホン酸ジエチル80重量%とジビニルベンゼン20重量%とからなるモノマー混合物100重量部にベンジルジメチルケタール(チバガイギー社製イルガキュア651)0.5重量部を溶解させ、これを更にメタノールで希釈して、上記モノマー混合物の80重量%濃度の溶液とした。

【0066】上記モノマー混合物の溶液をポリテトラフルオロエチレン製多孔質膜(日東電工株(株)製ミクロテックスNTF1122、膜厚85 μ m、空孔率75%、平均孔径0.20 μ m)の両面に塗布し、多孔質膜の空孔中に含浸させた後、風乾した。

【0067】このように処理した多孔質膜をポリエステル樹脂製型フィルムで挟んで、多孔質膜を空気から遮断した後、高圧水銀ランプを備えた照射装置(アイグラフィック(株)製UB021-1B-13)を用いて、上記多孔質膜にエネルギー2.5J/cm²にて照射して、上記空孔内で上記モノマー混合物を光重合させ、架橋ポリマーを生成させると共に、これを上記多孔質膜の空孔内に担持させて、厚み120 μ mの膜を得た。この膜においては、膜の空孔は上記架橋ポリマーにて完全に充填されており、また、多孔質膜の両表面も、上記架橋ポリマー層で被覆されていた。

【0068】このようにして、架橋ポリマーを担持させた膜を5規定水酸化ナトリウム水溶液中に80℃で3時間浸漬し、上記架橋ポリマーのホスホン酸ジエチル基を加水分解して、遊離のホスホン酸基を有する架橋ポリマーを担持させたプロトン伝導性膜を得た。

【0069】このプロトン伝導性膜を温度25℃、相対湿度50%に調整した環境に24時間暴露した後、プロトン伝導度を測定したところ、 1.0×10^{-3} S/cmであった。

【0070】実施例2

p-スチリルメチルホスホン酸ジエチル90重量%とジビニルベンゼン10重量%とからなるモノマー混合物100重量部にベンジルジメチルケタール(チバガイギー社製イルガキュア651)0.5重量部を溶解させ、これを更にメタノールで希釈して、上記モノマー混合物の80重量%濃度の溶液とした。

【0071】上記モノマー混合物の溶液を超高分子量ポリエチレン製多孔質膜(膜厚40 μ m、空孔率55%、平均孔径0.15 μ m)をポリエステル樹脂製型フィルム上に載置し、上記超高分子量ポリエチレン製多孔質膜の露出表面(型フィルムに対面している表面の反対側の表面)に塗布し、多孔質膜の空孔中に含浸させた後、風乾した。

【0072】次に、このように処理した多孔質膜の上にもポリエステル樹脂製型フィルムで置いて、多孔質膜を空気から遮断した後、実施例1と同様に、多孔質膜にエネルギー2.5J/cm²にて照射して、上記空孔内で上記モノマー混合物を光重合させ、架橋ポリマーを生成させると共に、これを上記多孔質膜の空孔内に担持させて、厚み60 μ mの膜を得た。この膜においては、膜の空孔は上記架橋ポリマーにて完全に充填されており、また、多孔質膜にモノマー混合物の溶液を塗布した表面も、上記架橋ポリマー層で被覆されていた。

【0073】このようにして、架橋ポリマーを担持させた膜を5規定水酸化ナトリウム水溶液中に80℃で3時間浸漬し、上記架橋ポリマーのホスホン酸ジエチル基を加水分解して、遊離のホスホン酸基を有する架橋ポリマーを担持させたプロトン伝導性膜を得た。

【0074】このプロトン伝導性膜を温度25℃、相対湿度50%に調整した環境に24時間暴露した後、プロトン伝導度を測定したところ、 1.2×10^{-3} S/cmであった。また、このプロトン伝導性膜を水中に24時間浸漬した後、再び、温度25℃、相対湿度50%に調整した環境に24時間暴露して、プロトン伝導度を測定したところ、 1.3×10^{-3} S/cmであって、水への浸漬前とほぼ同じであった。

【0075】実施例3

(燃料電池)白金触媒を0.6mg/cm²の割合で表面に担持させたカーボンペーパー2枚の間に実施例1で得たプロトン伝導性膜を挟み、ホットプレスを用いて接合して、膜-電極接合体(MEA)を製作した。

【0076】(株)東陽テクニカ製燃料電池評価装置を用いて、上記MEAの燃料電池特性を評価した。背圧弁は絞らず、圧力は常圧にて行なった。加湿器温度は水素側80℃、酸素側70℃とし、燃料電池セル温度は70℃とした。Tafel法にて電流-電圧(I-V)曲線を得たところ、結果を図1に示すように、プロトン交換膜として、ナフィオン(登録商標)117膜を用いた場合とほぼ同等の電流-電圧(I-V)曲線を得た。即ち、本発明によるプロトン伝導性膜は、ナフィオン117膜と同等の燃料電池特性を有する。

【0077】比較例1

東ソー(株)製ポリナスPS-5を強酸性カチオン交換樹脂を用いてイオン交換し、ナトリウム塩を遊離酸に変換し、これを濃縮した後、メタノールに溶解させて、20%濃度のポリスチレンスルホン酸のメタノール溶液を調製した。

【0078】実施例2と同じ超高分子量ポリエチレン製多孔質膜をポリエステル樹脂製型フィルムに載せ、その露出表面に上記ポリスチレンスルホン酸のメタノール溶液を塗布し、乾燥させて、厚み58 μ mのプロトン伝導性膜を得た。

【0079】このプロトン伝導性膜においては、多孔質

膜の空孔は上記ポリスチレンスルホン酸にて完全に充填されており、また、多孔質膜の上記ポリスチレンスルホン酸の塗布側の表面も、ポリスチレンスルホン酸の層で被覆されていた。このプロトン伝導性膜を温度25℃、相対湿度50%に調整した環境に24時間暴露した後、プロトン伝導度を測定したところ、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0080】また、このプロトン伝導性膜を24時間水に浸漬したところ、ポリスチレンスルホン酸が一部、水中に溶出した結果、この水への浸漬後に再び温度25℃、相対湿度50%に調湿してプロトン伝導度を測定したところ、 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明によるプロトン伝導性膜は、ホスホン酸基を側鎖に有するP-ポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させてなるものであり、高いプロトン伝導性を有するのみならず、高い強度を有し、更に、上記ポリマーは水不溶性である。特に、本発明に従って、ホスホン酸エステル基を有するP-モノマーを多孔質膜の空孔内で重合させて、ホスホン酸エステル基を*20

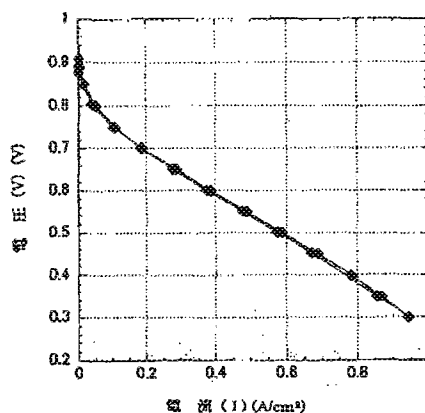
*側鎖に有するポリマーを生成させると共に、このポリマーを上記多孔質膜の空孔内に担持させ、更に、上記ホスホン酸エステル基を加水分解して、ホスホン酸基を側鎖に有するP-ポリマーを多孔質膜の空孔内に担持させてなるプロトン伝導性膜によれば、P-ポリマーと多孔質膜が一体化され、P-ポリマーは多孔質膜に対して高度の密着性を有する。しかも、本発明によるプロトン伝導性膜は、従来のスルホン酸基含有フッ素樹脂膜からなるプロトン伝導性膜に比べて格段に低廉に得ることができる。

【0082】かくして、本発明によるプロトン伝導性膜は、燃料電池におけるイオン交換膜として好適に用いることができ、ここに、低廉であることから、燃料電池システムのコストを大幅に低減せしめて、その実用化を速めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明によるプロトン伝導性膜を用いて調製した膜-電極接合体(MEA)の燃料電池特性を示すTafel法による電流-電圧(I-V)曲線の一例である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 CA01 CA09 CB00 CC04 CC10
 4J100 AB07P AB15Q AB16Q AE63Q
 AE64Q AG62Q AL62Q AL63Q
 AL75Q AM24Q AQ21Q BA65P
 CA04 CA05 JA45
 5G301 CA30 CD01 CE01
 5H026 AA06 BB10 CX05 EE18 EE19